

Beitrag
zur Kenntnis der Aethylenazofarbstoffe

Verkürzte Fassung der
Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von
CARLO BOSSHART
aus Ober-Embrach (Kanton Zürich)

1954

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach-Stetten



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0052

Beitrag
zur Kenntnis der Aethylenazofarbstoffe

Verkürzte Fassung der
Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel
von
CARLO BOSSHART
aus Ober-Embrach (Kanton Zürich)

1954

Buchdruckerei Karl Schahl, Lörrach-Stetten

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professoren R. Wizinger und T. Reichstein

Basel, den 28. Juni 1949

Prof. Dr. Max Geiger-Huber
Dekan



Herrn Carlo Bosshart wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 28. Juni 1949 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 28. Juni 1949 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen.

Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

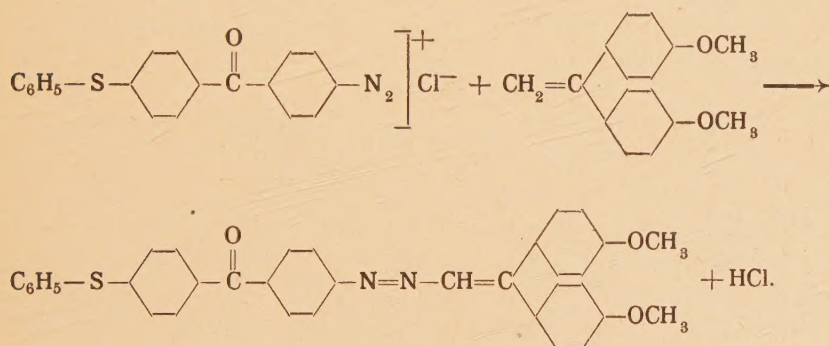
„Beitrag zur Kenntnis der Aethylenazofarbstoffe“
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel.
2. in der Universitätsbibliothek Basel.
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meinen lieben Eltern!

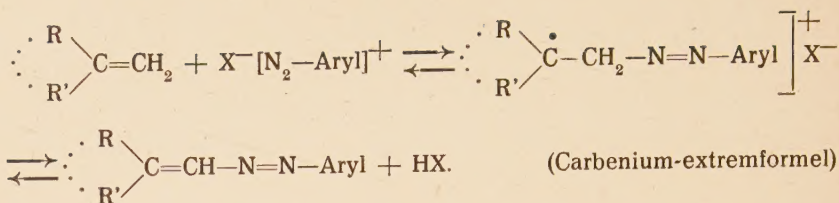
Theoretischer Teil.

Im Jahre 1929 stellten W. Dilthey ¹⁾ und C. Blankenburg fest, daß *α,α*-Dianisylaethylen mit Phenthiol-benzophenon-diazoniumchlorid, einem Diazoniumsalz von sehr beachtlicher Kuppelungsenergie, unter Bildung eines Aethylenazokörpers zu kuppeln vermag:



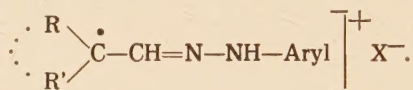
Bald darauf untersuchten R. Wizinger ²⁾ und B. Cyriax im Rahmen einer umfassenden Gruppe von Arbeiten über den Mechanismus der Substitutionsreaktionen die Beziehungen zwischen der Konstitution von Aethylderivaten und ihrem Kuppelungsvermögen; sie verwandten hauptsächlich Derivate des *α,α*-Diphenyläthylens, denen durch geeignete Einführung von Auxochromen verschieden stark basischer Charakter verliehen worden war.

Zunächst ergab sich — wie erwartet —, daß auch die Azokuppelung den gleichen Reaktionsmechanismus aufweist wie die Halogenisierung, Nitrierung und die anderen heute als „elektrophil“ oder „kationotrop“ bezeichneten Substitutionsreaktionen:



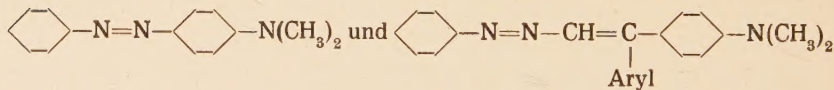
(R u. R' = Aryl mit oder ohne Auxochrom oder sonstiger basizitätsverstärkende Reste, die ev. ringförmig verknüpft sein können).

Ferner zeigte sich sehr einprägsam, daß die Addition des Diazoniumsalzes an das Aethylen um so leichter erfolgt, je basischer das Aethylen ist. In gleicher Richtung nimmt die Stabilität des salzartigen Additionsproduktes zu. Bei schwächer basischen Aethylenen findet weitgehender Zerfall in Aethylenazokörper und Säure statt; bei stark basischen Aethylenen muß Alkali zugesetzt werden, um den Azokörper zu erhalten. Umgekehrt geben die Azokörper aus stark basischen Aethylenen mit Säuren leicht wieder stabile, intensiv farbige Additionsprodukte. Für diese Säureadditionsprodukte erscheinen zwei tautomere Formen möglich, die oben angegebene Azomethylencarbeniumform und die Arylamino-azomethin-carbeniumform:



Im Folgenden wird stets die zweite Formel benutzt, ohne daß damit stets eine bindende Aussage gemacht werden soll.

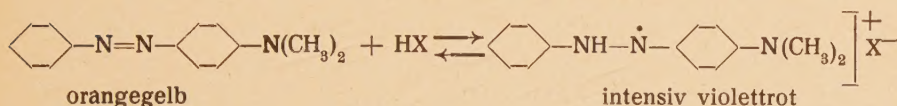
Die aus den Diarylaethylenen erhaltenen Aethylenazofarbstoffe unterscheiden sich von den Azobenzolderivaten durch die Einschaltung einer — ev. substituierten — Styrylgruppe, vgl. z. B.



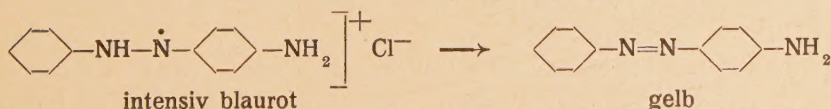
Diese Styrylgruppe bringt naturgemäß eine Farbvertiefung mit sich, deren Ausmaß je nach den Substituenten im Diazoniumsalz und je nach Zahl und Stellung der Auxochrome im Diarylaethylen innerhalb weiter Grenzen variieren kann. Wissenschaftlich bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei mehreren Aethylenazokörpern aus diazotiertem p-Nitranilin und 2,4-Dinitranilin ganz ungewöhnlich starke Solvatochromie, d. h. Änderung der Lösungsfarbe mit der Natur des Lösungsmittels, beobachtet worden ist²⁾.

Die Diarylaethylene können als neuartige passive Komponenten zum Aufbau von Azofarbstoffen angesehen werden, und es eröffnet sich zunächst einmal der Weg zu zahlreichen sauren und substantiven Aethylenazofarbstoffen ausgehend von den üblichen Aminosulfosäuren der Benzol- und Naphtalinreihe bzw. von Benzidin- bzw. Diaminostilbensulfosäuren u. ä. Ausgehend von *m*-Aminophenyltrimethylammoniumchlorid (I) bzw. von Sufranin (II) erscheinen auch basische Aethylenazofarbstoffe darstellbar, welche dem Azophosphin (I $\longrightarrow$ Resorcin) bzw. dem Indoinblau (II $\longrightarrow$ β -Naphthol) analog wären. Versuche von R. Wizinger gemeinsam mit Fr. A. Grüne ³⁾ und K. Riemer ⁴⁾ führten tatsächlich zu einer Anzahl solcher saurer, substantiver und basischer Aethylenazofarbstoffe. Die gründliche Bearbeitung dieser neuen Farbstoffklassen steht aber noch aus.

Azokörper vermögen Säure an der Azogruppe zu addieren unter Bildung von tieffarbigen Salzen, die man als Arylaminoazoniumsalze auffassen kann, z. B.:



(auf die anderen denkbaren Grenzformen soll hier nicht eingegangen werden). Auf die Bildung derartiger Säureadditionsprodukte ist bekanntlich der Umschlag des Methylorange und des Congorots durch Mineralsäure zurückzuführen. Solche tieffarbigen Säureadditionsprodukte lassen sich in stark verdünnter Säure nur bei Azofarbstoffen aus stärker basischen Komponenten beobachten. Nur vereinzelte lassen sich in technisch brauchbarer Weise im festen Zustand isolieren und in der für basische Farbstoffe üblichen Weise auf die Faser bringen, so z. B. das alte Anilingelb (salzsaures Aminoazobenzol), das Chrysoidin und das Bismarckbraun. Das salzsaure Aminoazobenzol ist blaurot, die Ausfärbung aber gelb, d. h. auf die Faser zieht nicht das salzsaure Salz, sondern der freie Azokörper (Anilingelb):

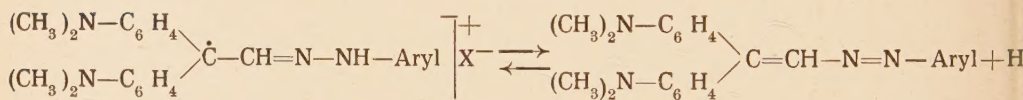


Ob in den Ausfärbungen von Chrisoidin und Bismarckbraun die Salze oder die freien Aminoazokörper vorliegen, scheint noch nicht exakt untersucht. Auf jeden Fall ist die Hydrolysenbeständigkeit der Säureaddukte der Azokörper so gering, daß sich diese Klasse von basischen Farbstoffen bisher nicht weiter entwickeln ließ.

Hier ergeben sich nun bei unseren Aethylenazokörpern neue eigenartige Möglichkeiten. Die Hydrolysenbeständigkeit der Säureadditionsprodukte nimmt mit dem basischen Charakter der passiven Komponente zu. In der Azobenzol- und Azonaphtalinreihe sind nun die Grenzen sehr eng gezogen, da Komponenten die stärker basisch sind als etwa *m*-Phenylendiamin praktisch nicht zur Verfügung stehen. Da beim Diphenylaethylen aber in beide Benzolringe Auxochrome eingeführt werden können, kann man hier zu relativ stark basischen Komponenten gelangen, wie z. B. im Tetramethyldiaminodiphenylaethylen



Die daraus erhältlichen Aethylenazofarbstoffe sind meist so basisch, daß sich die Säureadditionsprodukte als solche unter den für basische Farbstoffe üblichen Bedingungen anfärben lassen. Das Gleichgewicht



liegt weitgehend auf der Seite des Farbsalzes.

Aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen wurden von mir fünf basische Farbstoffe rein dargestellt und zwar aus folgenden aktiven Komponenten: *p*-Phenetidin, *o*-Anisidin, Acetyl-*p*-phenylendiamin, α - und β -Naphtalamin.

Die Kuppelung erfolgte jeweils in verdünnt salzsaurer Lösung. Anschließend wurde mit Natriumacetat abgestumpft, worauf sich das metallisch glänzende Farbsalz abzuscheiden begann. Durch Auflösen in Alkohol, Säureabspaltung mit Alkali und Ausfällen mit Wasser ließen sich die freien Aethylenazokörper fassen. In den üblichen neutralen organischen Solventien sind dieselben mit orangegelber bis roter Farbe löslich; schon mit schwachen Säuren, z. B. mit verdünnter Essigsäure entstehen die tieffarbigen, blauen bis grünlich blauen Säureadditionsprodukte:

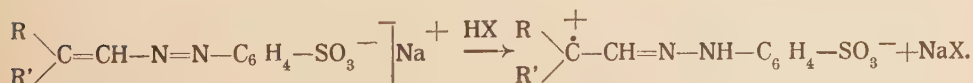
Aethylenazokörper

	Farbe in Benzol	Farbe in Eisessig
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	rotorange	grünstichig blau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	orangegelb	grünstichig blau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{COCH}_3$	orange	blau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7$	gelborange	blau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{12}\text{H}_9$	orange	blau

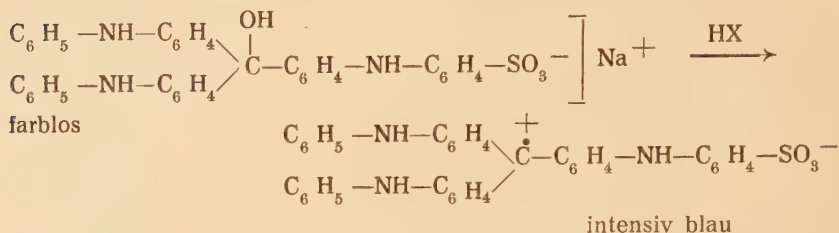
Da die Perchlorate sich durchwegs aus Alkohol gut umkristallisieren ließen, wurden diese zur Analyse gebracht.

Tannierte Baumwolle läßt sich in der für basische Farbstoffe üblichen Weise anfärben. Die Ausfärbungen sind sämtlich sehr schön klar und halten ohne weiteres einen Vergleich mit den basischen Farbstoffen aus.

Denken wir uns in die Diarylaethylenazokörper eine Sulfo-Gruppe oder eine andere saure Gruppe eingeführt, so erhalten wir Substanzen, welche sich koloristisch wie saure Farbstoffe verhalten, wenn wir von schwach basischen Aethylenen ausgehen. Dann wird nämlich unter den für saure Farbstoffe üblichen Bedingungen keine Säure eingelagert. Solchen sauren Aethylenazofarbstoffen sind A. Grüne, K. Riemer und R. Wizinger bei ihren Vorversuchen begegnet, als sie Anisylphenyl-, Dianisyl- und Diveratrylaethylen mit einigen Sulfosäuren der Anilin- bzw. Naphtylaminreihe zur Kuppelung brachten. Anders dagegen bei den Farbstoffen aus stark basischen Aethylenen. Diese addieren Säure unter Bildung tief-farbiger innerer Salze:

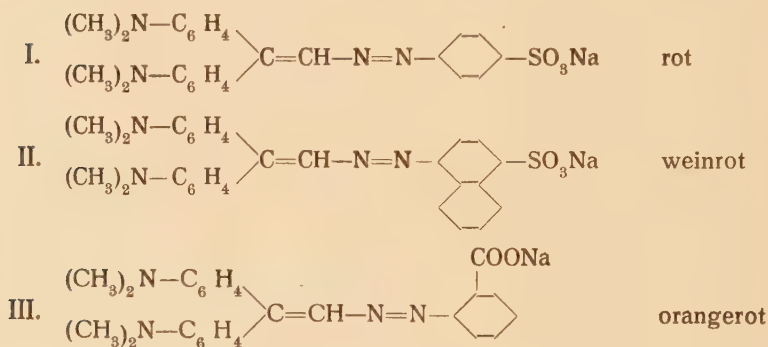


Diese Produkte mit Zwitterionenstruktur werden vielfach unlöslich sein. Um sie auf die Faser zu bringen, wird man vorgehen müssen wie beim Alkaliblau: Man läßt das Natriumsalz der Sulfosäure in neutralem oder sodaalkalischem Bade aufziehen und entwickelt das Carbeniumsalz durch Nachbehandlung mit Säure:

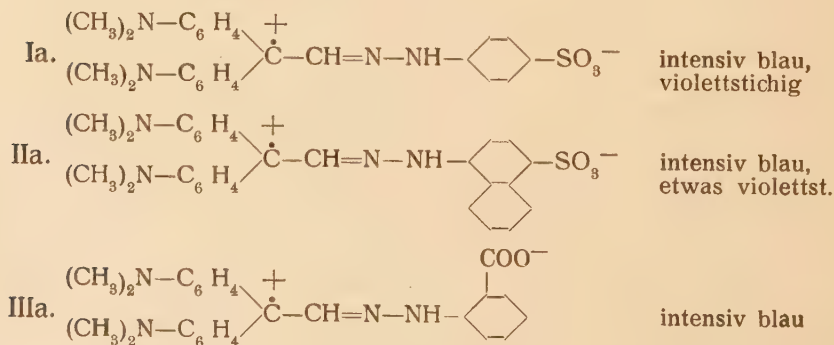


Als Beispiele dieses koloristischen Typus habe ich die Aethylenazofarbstoffe aus Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und diazotierter Sulfanilsäure, Naphtionsäure und Anthranilsäure dargestellt. Über die Farbtöne unterrichtet folgende kleine Zusammenstellung:

Ausfärbung aus sodaalkalischer Flotte:

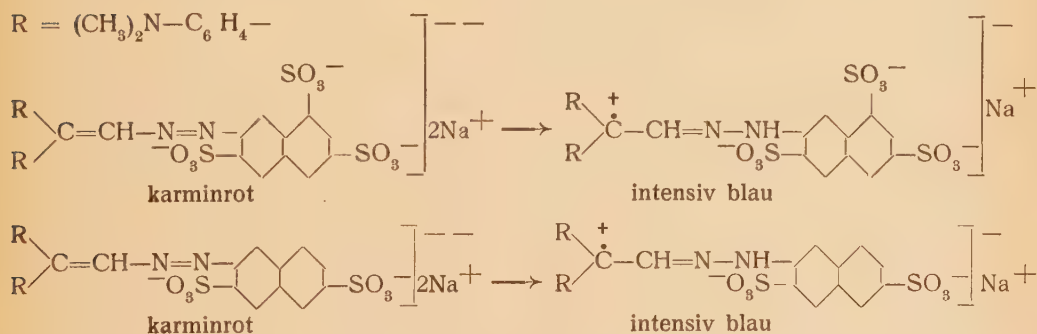


Mit Säure entwickelte Färbung:



Diese betainartigen Farbsalze vermögen an der anionischen Gruppe noch Säure zu addieren: $-\text{SO}_3^- + \text{HCl} \longrightarrow -\text{SO}_3\text{H}]^+ \text{Cl}^-$, $-\text{COO}^- + \text{HCl} \longrightarrow -\text{COOH}]^+ \text{Cl}^-$. Zur Analyse gebracht wurde entweder das Natriumsalz des Grundkörpers oder das Salzsäureadditionsprodukt, je nach Kristallisationsfähigkeit.

Aethylenazofarbstoffe aus stark basischen Aethylenen ohne Säuregruppe haben, wie wir sahen, den Charakter von basischen Farbstoffen, solche mit einer sauren Gruppe entsprechen dem Alkaliblauf. Um zu eindeutig sauren Farbstoffen zu gelangen wird man also, genau wie bei der Umwandlung eines basischen Triphenylmethanfarbstoffes in einen Säurefarbstoff, wenigstens zwei Säuregruppen einführen müssen. Als möglichst einfach gebaute Musterbeispiele habe ich in reiner Form die Kuppelungsprodukte aus Amino-G- und Amino-R-säure dargestellt. Die Dinatriumsalze sind karminrot, mit einem Äquivalent Säure (schon mit Essigsäure) bilden sich die sehr intensiv blauen (etwas violettstichigen) Mononatriumsalze:



Da eine große Zahl von Disulfosäuren, vor allem der Naphtalinreihe, zur Verfügung stehen, wird es leicht sein, noch weitere Vertreter zu synthetisieren.

o-Oxyazokörper und o-Carboxyazokörper besitzen bekanntlich die Fähigkeit innere Komplexsalze zu bilden. Allerdings sind diese Komplexsalze in der Regel zu säureempfindlich, um koloristisch brauchbar zu sein. Erst durch Anbringen einer zusätzlichen Hydroxylgruppe, also bei den o,o'-Dioxy- und den o-Carboxy-o'-oxy-azofarbstoffen, kommen wir zu Farbstoffen, welche hinreichend säurebeständige Komplexe geben. Es ist das Verdienst von P. Pfeiffer gezeigt zu haben, daß diese Komplexe zwei orthokondensierte Nebenvalenzringsysteme enthalten, während die o-Monooxy- und

o-Mono-carboxy-azokörper monozyklische Komplexe bilden⁵⁾. Die Aethylenazofarbstoffe aus stark basischen Diarylaethylenen geben, wie gezeigt wurde, für die koloristische Verwendung hinreichend beständige Säure- d. h. Protonenadditionsprodukte. Da nun Addition von Protonen und Addition von Metallionen, d. h. Komplexbildung völlig analoge Vorgänge sind, konnte man vermuten, daß die Aethylenazokörper aus stark basischen Aethylenen, in welchen sich in o-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe befindet, wesentlich beständigere Komplexe liefern dürften als einfache o-Oxy- oder o-Carboxy-azofarbstoffe. Dies ist nun in der Tat der Fall.

Zur Untersuchung dieses Problems wurden folgende Farbstoffe aufgebaut:

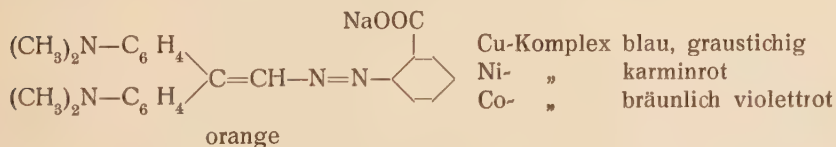
	in Alkohol	in Eisessig + H ₂ O	Cu-Komplex
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	orangerot	grün	schieferblau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})$	orangerot	reinblau	violettblau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)$	blaustichig rot	reinblau	graublau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$	karminrot	violettblau	blau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})(\text{Cl})$	rot	reinblau	tiefblau
$\begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})(\text{NO}_2)$	violettrot	violett	blaugrün

Wie aus den Konstitutionsformeln ohne weiteres abgelesen werden kann, wurden als aktive Komponenten benutzt die Diazoniumsalze aus o-Aminophenol, 5-Nitro-2-aminophenol, 4-Chlor-2-aminophenol, Pikraminsäure, 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfosäure und die Nitrodiazoxydsäure. Analysiert wurden die leicht kristallin erhältlichen Perchlorate mit Ausnahme des Farbstoffes aus 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfosäure, wo das Natriumsalz zur Analyse benutzt wurde.

Die Farben der freien Aethylenazokörper bieten nichts Ungewöhnliches. Schon in Essigsäure findet Säureaddition und damit die typische Farbvertiefung statt. Bemerkenswert ist die reine Grünfarbe beim Farbstoff aus o-Aminophenol. Mit dieser schönen Farbe zieht er auch auf tannierte Baumwolle. Durch Einführung von Nitrogruppen wird der Farbton der freien Aethylenazokörper vertieft, derjenige der Säureaddukte aber hypsochrom beeinflusst. Diese Tatsache ist in der erwähnten Arbeit von B. Cyriax mehrfach beobachtet und auch gedeutet worden: In den freien Azokörpern wirken die Nitrogruppen als Chromophore über das ganze Aethylenazosystem hinweg, in den Säureumlagerungsprodukten schwächen sie die auxochrome Wirkung der Phenylaminogruppe.

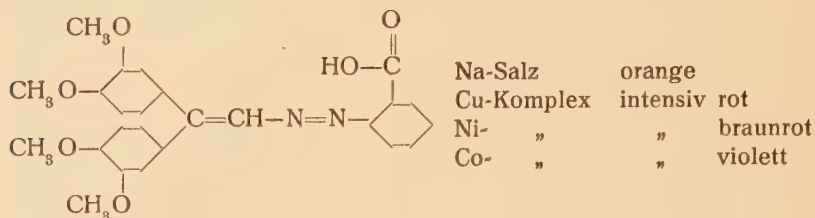
Die Kupferkomplexe bilden sich augenblicklich bei Zugabe von Kupfersalz zur Lösung der freien Aethylenazokörper in Alkohol oder Pyridin. Sie lassen sich aber auch auf der Faser entwickeln. Der Effekt ist recht eindrucksvoll und erinnert an das Entwickeln von Alkaliblau mit Säure.

In diese Gruppe läßt sich auch der Farbstoff aus diazotierter Anthranilsäure einreihen, der schon oben bei den Farbstoffen vom Typ des Alkaliblau besprochen wurde. — Interessant ist auch hier die Farbe des Nickel- und Kobaltkomplexes:



In die Betrachtung einbezogen sei auch noch das Kuppelungsprodukt von diazotierter Anthranilsäure mit Diveratrylaethylen, das ich in ganz andersartigem Zusammenhang dargestellt habe. Das Natriumsalz löst sich in Wasser orange. Die freie Farbsäure ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol oder Eisessig (blau-stichig rot). Säureaddition findet hier, dem schwächer basischen Charakter

des Diveratrylaethylens entsprechend, erst in starker Mineralsäure statt (tiefviolett). Die Komplexe aber bilden sich glatt bei kurzem Erwärmen der alkoholischen Lösung mit der wässrigen Lösung der Metallacetate. Der Kupferkomplex ist intensiv rot, der Nickelkomplex braunrot, der Kobaltkomplex intensiv violett:



Die eben besprochenen Resultate zeigen wohl deutlich, daß die stark basischen Diarylaethylene als passive Komponenten Interesse beanspruchen dürfen, weil sich mit ihnen Azofarbstoffe aufbauen lassen, welche vielfach die Intensität und Klarheit der Triphenylmethanfarbstoffe erreichen und bei geeigneter Auswahl der aktiven Komponente auch zur Komplexbildung befähigt sind.

Experimenteller Teil

p-Phenetidin $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,4 g p-Phenetidin werden mit 2,5 ccm konz. Salzsäure und 0,4 g Natriumnitrit in üblicher Weise diazotiert und die auf 0° abgekühlte Diazoniumsalzlösung zur Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen in verd. Salzsäure gegeben. Nach kurzer Zeit wird mit Natriumacetatlösung abgestumpft. Am folgenden Tag wird das abgeschiedene messingglänzende Farbsalz auf Ton abgepreßt. Dann wird in Alkohol gelöst und Alkali zugegeben bis Farbumschlag von blau nach rotorange eingetreten ist. Durch Zugabe von Wasser wird der Aethylenazokörper ausgefällt.

Unlöslich in Wasser. Rotorange löslich in Aether, Benzol und anderen neutralen organischen Lösungsmitteln. In Eisessig unter Salzbildung intensiv grünstichig blaue Lösung. In konz. Schwefelsäure blaurote Halochromie.

Aus essigsaurer Flotte wird Seide und tannierte Baumwolle schön blau angefärbt.

Für Analysenzwecke wurde das gut kristallisierende Perchlorat dargestellt durch Auflösen des freien Azokörpers in Eisessig, Zugabe von 70%iger Überchlorsäure bis zum Farbumschlag nach Braun (Ausschaltung der Auxochrome) und vorsichtigen Wasserzusatz bis zum Wiederauftreten der blauen Farbe: schöne metallisch grünglänzende Kristalle. Umkristallisieren aus Alkohol. Zersetzungspunkt ca. 150°.

$C_{28}H_{30}ON_4 \cdot HClO_4$ Ber. N 10,88 %
Gef. N 10,88 und 10,94 %

o-Anisidin —> Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Darstellung völlig analog dem Vorigen ausgehend von 1,4 g o-Anisidin und 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Der freie Aethylenazokörper ist unlöslich in Wasser. In Äther, Benzol, Ligroin löst er sich gelb, in Alkohol orange, in Pyridin + Wasser zinnoberrot. Die Lösung in Eisessig ist intensiv grünstichig blau (Salzbildung). In konz. Schwefelsäure carminrote Halochromie.

Seide und tannierte Baumwolle wird aus essigsaurer Flotte intensiv blau angefärbt.

Analysiert wurde das dreimal aus Alkohol umkristallisierte Perchlorat (Darstellung wie beim Farbstoff aus p-Phenetidin). Smp. 180—182°.

$C_{25}H_{18}ON_4 \cdot HClO_4$ Ber. N 11,18 %
Gef. N 11,12 und 11,05 %

Acetyl-p-phenylendiamin —> Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,6 g p-Aminoacetanilid werden in salzsaurem Medium mit 0,7 g Natriumnitrit wie üblich diazotiert und die klare Diazoniumsalzlösung zu einer gekühlten Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen in verd. Salzsäure gegeben. Die weitere Aufarbeitung und die Darstellung des analysenreinen Perchlorats erfolgt in der beim Farbstoff aus p-Phenetidin angegebenen Weise.

Der Aethylenazokörper ist in Wasser unlöslich, löslich aber in den üblichen neutralen organischen Lösungsmitteln mit orangegelb bis orangeroter Farbe; die braunorangefarbene Pyridinlösung wird auf Zusatz von wenig Wasser zinnoberrot. Mit Eisessig Salzbildung unter Farbumschlag nach intensiv blau. In konz. Schwefelsäure zinnoberrote Lösung.

Zieht aus essigsaurer Flotte blau auf Seide und tannierte Baumwolle.

Das Perchlorat verpufft bei ca. 180°.

$C_{26}H_{29}ON_5 \cdot HClO_4$ Ber. N 13,27 %
Gef. N 13,20 und 13,06 %

α -Naphtylamin $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Der freie Aethylenazokörper und das reine Perchlorat werden in völlig analoger Weise erhalten wie die bereits beschriebenen Farbstoffe ausgehend von 1,4 g α -Naphtylamin, 0,7 g Natriumnitrit und 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Löslichkeitsverhältnisse des freien Aethylenazokörpers wie üblich. Lösungsfarben: In neutralen Lösungsmitteln gelb bis orange, in wasserhaltigem Pyridin zinnoberrot, in Eisessig intensiv blau (Säureadditionsprodukt). In konz. Schwefelsäure blaue Halochromie. Ausfärbungen auf Seide und tannierter Baumwolle blau.

Das Perchlorat schmilzt bei 190—192° u. Zers.

$C_{28}H_{28}N_4 \cdot HClO_4$ Ber. N 10,75 %
Gef. N 10,70 und 10,74 %

 β -Naphtylamin $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Darstellung wie beim Isomeren aus α -Naphtylamin. Lösungsfarben des freien Azokörpers: In neutralen Lösungsmitteln gelb bis zinnober; in wasserhaltigem Pyridin zinnoberrot; mit Eisessig Bildung eines intensiv blauen Farbsalzes. In konz. Schwefelsäure rotviolette Halochromie. Ausfärbungen auf Seide und tannierter Baumwolle intensiv rein blau.

Das reine Perchlorat schmilzt bei 159—161° u. Zers.

$C_{28}H_{28}N_4 \cdot HClO_4$ Ber. N 10,75 %
Gef. N 10,61 und 10,67 %

Sulfanilsäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,7 g Sulfanilsäure werden mit 0,6 g Soda und 10 ccm Wasser in der Wärme gelöst, dann wird konz. Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion zugegeben (2,5 ccm) und auf 0° gekühlt. Nun wird sofort mit 0,7 g Natriumnitrit in 5 ccm diazotiert. Die Suspension der Diazosulfanilsäure wird zu einer eisgekühlten Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen in 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure gegeben. Nach etwa 20 Minuten wird mit Natriumacetat abgestumpft. Der Farbstoff scheidet sich in blauen Nadelchen ab.

Er ist unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin; mit intensiv blauer Farbe löslich in Alkohol und in Eisessig. In Wasser löst er sich nur wenig mit roter Farbe, doch löst er sich leicht intensiv rot auf Zusatz von Alkali; in Pyridin löst er sich gut (rot). In konz. Schwefelsäure orangerote Lösung.

Aus sodaalkalischer Flotte zieht er rot auf Wolle auf; mit Säure wird ein schönes intensives violettstichiges Blau entwickelt.

Zur Analyse gebracht wurde das Salzsäureadditionsprodukt, welches durch Lösen des Farbstoffes in konz. Salzsäure und vorsichtiges Zusetzen von Wasser in blauen Nadelchen erhalten wird. Zersp. ca. 195°.

$C_{24}H_{26}O_3N_4S \cdot HCl$ Ber. N 11,53 %
Gef. N 11,49 und 11,35 %

Naphtionsäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Die auf 0° abgekühlte Lösung von 3,5 g Natriumnaphtionat und 0,7 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser wird in ein eisgekühltes Gemisch von 2,5 g konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die Diazonaphtionsäure fällt in hellgelben Kriställchen aus. Dann wird in der gleichen Weise wie beim Farbstoff aus Sulfanilsäure weitergearbeitet. Der Farbstoff scheidet sich in Form dunkelvioletter Kristalle aus.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie beim Sulfanilsäurefarbstoff. Die alkalischen Lösungen sind intensiv carminrot, die schwach sauren intensiv blau (etwas violettstichig). Mit konz. Schwefelsäure stumpf violette Lösung.

Zieht aus sodaalkalischer Lösung weinrot auf Wolle; mit Säure Umschlag nach violettstichig blau.

Analysiert wurde das Natriumsalz: das Rohprodukt wurde in viel Alkohol gelöst und vorsichtig Natronlauge zugegeben, bis die Lösung rein carminrot geworden war. Dann wurde vorsichtig ein Teil des Alkohols abgedunstet. Nach mehreren Tagen hatten sich rotbraune Kristalle mit goldgelbem Oberflächenglanz abgeschieden. Diese wurden sorgfältig mit absolutem Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen. Zersp. ca. 192°.

$C_{28}H_{27}O_3N_4S Na$ Ber. N 10,72 %
Gef. N 10,50 und 10,52 %

Anthranilsäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,4 g Anthranilsäure werden in 10 ccm 10%iger Sodalösung unter Erwärmen gelöst, dann wird Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion zugegeben, das Ganze rasch auf 0° abgekühlt und 0,7 g Natriumnitrit in 2,5 ccm Wasser hinzugefügt. Das Diazoniumsalz wird unter Rühren in eine Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen in 25 ccm Wasser und 2,5 ccm konz. Salzsäure zutropfen gelassen. Nach etwa 20 Minuten wird das gelbbraune Reaktionsgemisch mit Natriumacetat abgestumpft. Dabei schlägt die Farbe der Lösung nach intensiv grün um und der Farbstoff beginnt sich auszuschcheiden. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Das Rohprodukt bildet ein tiefblauviolett metallisch glänzendes Pulver. Mit Soda oder Alkali bildet sich das Natriumsalz des freien Aethylenazokörpers, welches sich in Wasser orangerot löst. Das Rohprodukt löst sich mit der Farbe des freien Azokörpers in heißem Ligorin (orange-gelb), in Aether (orange), in Benzol (orangerot), desgleichen in Aceton, in Pyridin (blaurot). In Eisessig dagegen ist die Lösung intensiv blau (Farbe des inneren Salzes). Aus der alkoholischen Lösung läßt sich mit wenig Salzsäure das tiefblaue Salzsäureadditionsprodukt erhalten. In konz. Schwefelsäure carminrote Lösung.

Analysiert wurde das aus Alkohol umkristallisierte Salzsäureadditionsprodukt.

$C_{25}H_{26}O_2N_4 \cdot HCl$ Ber. N 12,43 %
Gef. N 12,57 und 12,66 %

Amino-R-Säure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

3,8 g technische Amino-R-Säure (79%ig) werden in gleicher Weise wie Anthranilsäure (vgl. vorhergehendes Präparat) mit 0,7 g Natriumnitrit diazotiert. Das Diazoniumsalz scheidet in hellgelben Plättchen aus. Die Suspension wird in die Lösung von 2,7 g des Aethylens in verdünnter Salzsäure unter Rühren eingetragen. Nach 20 Minuten wird mit Natriumacetat abgestumpft: Sofort beginnt sich der Farbstoff in Form metallisch grünglänzender Nadeln abzuschcheiden. Nach 24 Stunden wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig mit intensiver violettblauer Farbe. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligorin. In verdünntem Alkali carminrote Lösung (Dinatriumsalz der Disulfosäure des freien Aethylenazofarbstoffs); schon mit Eisessig Umschlag nach violettblau. Die Lösung in Pyridin ist orangegelb; auf Zusatz von wenig Wasser Farbvertiefung nach carminrot. In konz. Schwefelsäure intensiv blaurote Lösung.

Analysiert wurde das Dinatriumsalz. Es wurde rein dargestellt durch Ausfällen aus der gesättigten alkoholischen Lösung mit Aether und dreimaliges Umlösen aus Aethanol. Bei 300° noch nicht geschmolzen.

$C_{28}H_{36}O_6N_4S_2Na_2$ Ber. N 8,9 %
Gef. N 8,89 und 8,79 %

Amino-G-säure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Die Darstellung erfolgt völlig analog wie beim Farbstoff aus Amino-R-säure.

Auch hier scheidet sich schon das Rohprodukt in goldig grün-glänzenden Kriställchen ab.

Lösungsfarbe in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig intensiv blau mit violettstichigem Ablauf. Seiner Salznatur entsprechend ist das Produkt in Benzol, Aether, Ligroin unlöslich. Mit Alkalien Bildung des carminroten Dinatriumsalzes. In konz. Schwefelsäure carminrote Lösung.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt in Alkohol unter Zusatz von Natronlauge gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von 20%iger Überchlorsäure das tiefblaue Überchlorsäureadditionsprodukt abgeschieden. Dieses wurde noch dreimal aus Aethylalkohol umgelöst.

$C_{28}H_{28}O_6N_4S_2 \cdot HClO_4$ Ber. N 8,22 %
Gef. N 8,28 und 8,06 %

o-Aminophenol $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,2 g o-Aminophenol werden in 5 ccm verdünnter Salzsäure bei 0° mit 0,7 g Natriumnitrit in 2,5 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird unter Rühren in die auf 0° gekühlte Lösung von 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen gegeben. Nach 20

Minuten wird mit Natriumacetat abgestumpft; dabei schlägt die Farbe des Reaktionsgemisches von hellbraun nach intensiv grün um und das Reaktionsgemisch nimmt infolge Ausscheidung des Kupplungsproduktes breiige Konsistenz an. Nach 24 Stunden wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Dunkelgrünes Pulver mit braunem Oberflächenglanz. Mit intensiv grüner Farbe (Essigsäureadditionsprodukt) löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Zusatz von Ammoniak zur wässrigen oder alkoholischen Lösung bewirkt Farbumschlag nach orangerot (freier Azokörper).

Analysiert wurde das Perchlorat. Darstellung in alkoholischer Lösung wie üblich. Umkristallisiert wurde aus Alkohol (verlustreich). Dunkelblaue metallisch glänzende Nadelchen. Smp. 115—120° u. Zers.

$C_{24}H_{26}ON_4 \cdot HClO_4$ Ber. N 11,51 %
Gef. N 11,51 und 11,52 %

5-Nitro-2-aminophenol —> Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,6 g 5-Nitro-2-aminophenol (94,4%ig) werden in verdünnter Salzsäure gelöst und wie üblich mit 0,7 g Natriumnitrit diazotiert. Die Kuppelung und die Aufarbeitung erfolgt wie beim Farbstoff aus o-Aminophenol.

Das Rohprodukt ist ein dunkles Pulver mit rotvioletter Oberflächenglanz. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Ligroin mit zinnoberroter Farbe, mäßig löslich in Aether und Benzol — blaurot —, besser in Alkohol und Aceton — violett —; gut löslich in Pyridin mit violetter Farbe, die durch Zusatz von wenig Wasser nach tiefblau umschlägt. In Eisessig blaue Lösung (Salzbildung). In konz. Schwefelsäure blaurote Lösung.

Analysiert wurde das Perchlorat. Dieses wurde dargestellt durch Auflösen des Rohproduktes in Alkohol unter Zugabe von wenig NaOH; beim Zutropfen von 20%iger Überchlorsäure zu der filtrierten Lösung fiel das Perchlorat in tiefblauen Flocken aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden grünglänzende Nadeln erhalten. Smp. 184—185°.

$C_{24}H_{25}O_2N_5 \cdot HClO_4$ Ber. N 13,11 %
Gef. N 13,43 %

4-Chlor-2-aminophenol $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

1,6 g 4-Chlor-2-aminophenol werden wie beim Farbstoff aus o-Aminophenol angegeben diazotiert und mit 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen gekuppelt. Beim Abstumpfen des salzsauren Reaktionsgemisches mit Natriumacetat fällt der Azofarbstoff aus.

Rotbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser. Löslich in Ligroin — gelborange —, Aether — orange —, Benzol, Alkohol, Aceton carminrot mit rotorangefarbenem Ablauf. Die Lösung in Pyridin ist carminrot; auf Wasserzusatz wird sie blautichiger. Die Lösung in Eisessig ist tiefblau, diejenige in konz. Schwefelsäure bordeauxrot.

Analysiert wurde das Perchlorat. Darstellung wie beim vorhergehenden Farbstoff. Tiefblaue, metallisch goldig grün glänzende Kriställchen. Smp. 185—187°.

$C_{24}H_{25}ON_4Cl \cdot HClO_4$ Ber. N 10,74 %
Gef. N 10,82 und 10,75 %

Pikraminsäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

Eine auf 0° abgekühlte Suspension von 2,2 g pikraminsaurem Natrium in 10 ccm Wasser wird mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Dann wird mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 2,5 ccm Wasser diazotiert. Das Diazoniumsalz scheidet sich zum Teil aus (hellgelb).

Die Kuppelung mit 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und die Abscheidung des Farbstoffs mit Natriumacetat wird wie bei den vorhergehenden Beispielen durchgeführt.

Der freie Azokörper bildet ein blauschwarzes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in verd. Alkalien blaurot löst. Die Lösung in Eisessig ist dunkelviolett. In konz. Schwefelsäure blaurote Halochromie.

Zur Analyse wurde in üblicher Weise das Perchlorat hergestellt: Dunkelblaue Kristalle mit rotgoldenem Oberflächenglanz.

$C_{24}H_{24}O_5N_6 \cdot HClO_4$ Ber. N 14,57 %
Gef. N 14,50 und 14,56 %

Nitrodiazoxydsäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen werden in verd. Salzsäure gelöst und die berechnete Menge (je nach Gehalt des techn. Produktes) Paste von Nitrodiazoxydsäure zugegeben. Sofort entsteht ein hellgelber Niederschlag. Beim Zusatz von Natriumacetat tritt zuerst Lösung ein, dann wird die Lösung grün und schließlich fällt der Farbstoff als blauviolette Masse aus. Er wird abgesaugt und auf Ton getrocknet.

Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. Mäßig löslich in Wasser und in Alkohol mit violetter Farbe; auf Zusatz von Alkali Farbumschlag nach rot. In Pyridin blaue Lösung, die auf Wasserzusatz violett wird. In Eisessig intensiv blau löslich. Mit konz. Schwefelsäure blaurote Halochromie.

Analysiert wurde das aus Alkohol mehrfach umkristallisierte Salzsäureadditionsprodukt.

$C_{18}H_{27}O_6N_5S \cdot HClO_4$ Ber. N 11,71 %
Gef. N 11,75 und 11,78 %

4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfosäure $\longrightarrow$ Tetramethyldiaminodiphenylaethylen.

2,4 g 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfosäure werden in der eben hinreichenden Menge warmer Sodalösung gelöst. Dann wird mit Salzsäure kongosauer gemacht. Dabei scheidet sich die Säure wieder in feinen farblosen Kriställchen aus. Nun wird auf 0° abgekühlt und mit 0,7 g Natriumnitrit in 2,5 ccm Wasser diazotiert.

Kuppelung mit 2,7 g Tetramethyldiaminodiphenylaethylen und Isolierung des Farbstoffes wie üblich.

Dunkelviolettes Pulver (inneres Salz). Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin. In Pyridin und wässrigem Alkali blaurote Lösung. In Eisessig tiefblaue Lösung.

Analysiert wurde das Natriumsalz, welches mehrfach aus Methanol umkristallisiert worden war.

$C_{24}H_{24}O_4N_4ClNa$ Ber. N 10,41 %
Gef. N 10,69 und 10,82 %

Anthranilsäure $\longrightarrow$ Diveratrylaethylen.

2,8 g Anthranilsäure werden in 20 ccm 20%iger Sodalösung unter Erwärmen gelöst. Dann wird mit Salzsäure kongosauer gemacht, auf 0° gekühlt und mit 1,4 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert.

Andererseits werden 3 g Diveratrylaethylen (dargestellt nach Al Attar, Diss. Basel 1946) in 100 ccm Alkohol gelöst. Zu dieser auf 15° gehaltenen Lösung wird die Diazoniumlösung tropfenweise unter Rühren zugegeben. Dann wird während einer Stunde auf 35° erwärmt. Das Reaktionsgemisch ist dann intensiv violett. Nach dreitägigem Stehen im Dunkeln wird die ausgeschiedene dunkelviolette Masse abgetrennt, getrocknet und durch mehrfaches Umlösen aus einem Gemisch von Benzol und Aether gereinigt.

Dunkelrotes Pulver vom Smp. 198°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Ligroin. In Alkohol, Aceton, Eisessig blaustichigrote Lösung. In verdünnten Alkalien orange löslich. In konz. Schwefelsäure intensive violette Halochromie.

$C_{25}H_{24}O_6N_2$ Ber. N 6,25 %
Gef. N 6,36 %

Literatur

- ¹⁾ W. Dilthey u. C. Blankenburg, J. pr. (2) 142, 184 (1935)
- ²⁾ B. Cyriax, Diss. Bonn 1936. — R. Wizinger u. B. Cyriax, Helv. 28, 1018 (1945)
- ³⁾ R. Wizinger u. A. Grüne, unveröffentlicht. S. auch D.R.P. 682 344
- ⁴⁾ K. Riemer, Diss. Bonn 1938
- ⁵⁾ P. Pfeiffer u. W. Scholl, J. pr. (2) 149, 287 (1937).

Curriculum vitae

Ich, Carlo Bosshart, wurde geboren am 22. Juni 1923 in Cesano-Maderno bei Como (Italien) als Sohn des Jakob Bosshart, Chemiker, und der Martha Bosshart, geb. Gut. Heimatberechtigt bin ich in Ober-Embrach im Kanton Zürich. Auf die italienische Staatszugehörigkeit habe ich durch Option verzichtet. Seit dem Jahre 1924 wohne ich in der Schweiz, zuerst in Basel und 1926 in Riehen.

Nach vier Jahren Primarschule in Riehen besuchte ich von 1934 bis 1942 das Realgymnasium in Basel. Die Gymnasialzeit schloß ich 1942 mit der Maturität ab. Im Sommersemester 1942 immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Mineralogie, Hygiene-Bakteriologie und Physikalische Chemie. Die Examen in diesen Nebenfächern habe ich bestanden.

Im Sommersemester 1945 legte ich das Verbandsexamen in anorganischer Chemie, im Wintersemester 1947/48 dasjenige in organischer Chemie ab. Im Sommersemester 1947 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbchemie der Universität Basel meine Doktorarbeit „Beiträge zur Kenntnis der Aethylenfarbstoffe“.

Den experimentellen Teil dieser Arbeit beendete ich anfangs Sommersemester 1949.

